⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭60-228407

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和60年(1985)11月13日

A 61 K 7/13

8115-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

**図発明の名称** 改良された毛髪用染料組成物

②特 願 昭60-72856

②出 願 昭60(1985)4月8日

優先権主張 Ø1984年4月9日 3 米国(US) 9598466

**⑫発 明 者 ウオルター シー ハ アメリカ合衆国 02172マサチユーセツツ州 ウオーター** 

ーリヒー タウン メイプルウツドストリート 179

⑪出 願 人 レプリゲン コーポレ アメリカ合衆国02142マサチユーセツツ州カンブリツジ

ーション ビネーストリート 101

砂代 理 人 弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

# 明 細 書

1. 発明の名称

改良された毛髪用染料組成物。

2. 特許請求の範囲

次のものからなる、ケラチン性の繊維を染めるための染料組成物、

(1) 染料の浸透を助けるのに適した有機化合物、 又はその混合物、

「式中 $R_1$ と $R_2$ は同じ又は別のものであり、H、アルキル(1-4C)、 $NH_2$ 、OH、COOR (R は1-4Cアルキル又はH)、CON $H_2$ 、ハロゲン(CI、Br. I. 及び「)、OR"(R"は1-4Cアルキル)、CH $_2$ OH、CH $_3$ N $H_2$ 、CONR'R"(R"とR"は同じ又は別のもので

である)であり、 $R_3$ はH 又はアルキル(1-4C)であり、 $R_4$ と  $R_5$ は同じ又は別のものであって、H 、アルキル(1-4C)、 $NH_2$  、OH、COOR' 、 $CONH_2$ 、ハロゲン OR'' 、 $NO_2$  、 $SO_3$  、HNR''又はNR''R''である】の染料前駆物質又はその混合物。

(3) 沃素酸塩又は過沃素酸塩酸化剤。

# 2. 染料前駆物質が式

「式中 R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> は同じ又は別のものであって、H. CH<sub>3</sub>、 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、 OH又はハロゲンであり、 R<sub>3</sub>はH. CH<sub>3</sub>又は C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>であり、 R<sub>4</sub>と R<sub>5</sub> は同じ又は別のものであって、特許請求の範囲第1項に記載のとおり」をもっている、特許請求の範囲第1項による染料組成物。

特開昭 GO-228407 (2)

3. 染料前駆物質がドーパミン、D-ドーパ、L-ドーパ又はD,L-ドーパである、特許請求の範囲第1項による染料組成物。

4. 適当な有機化合物が、チモール(2-イソプロピル5-メチルフェノール)などのフェノール類: アセトフェノン、4-エチルアセトフェノン、シクロヘキサノン、2・4-ジメチルアセトフェノン3・5-ジメチルシクロヘキサノンなどのケトン類(5-10C); 安息香酸エチル、酢酸ベンジル、プロピオン酸ベンジル及び略酸ベンジルなどのエステル(5-10C);

(a)シルロヘキサノールと2-メチルシクロヘキサ ノール な ど の 炭素環式アルコール類(5-10C)

(b)フルフリルアルコール などの 複素環式アルコール (c) ヘキサノールと2-メチル-1- ペンタノール な どの 脂肪族アルコール類(5-8C)、及び(d) ベンジルアルコール、α. α. ジメチルベンジルアルコール、α. プロピルベンジルアルコール、Dl- α. メチルベンジルアルコール、2-ベンジロキシブロパノー

ル、2-ベンジロキシアタノール及びエチレングリコールフェニルエーテル など のアリールアルカノール類からなるアルコール類: ブチロラクトンガーン かっポネート: エチレンカーボネート: テトラメチレンスルホン: ブタジェンスルホン: テトラヒドロチオフェンジオキシド: 1-n-ドデシルアザシクロヘブタン-2- オン などの1-圏換アザシクロアルカン-2- オン類: 及びエチレングリコールサルファイトからなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1項による染料組成物。

5. クラチン性繊維が毛髪である、特許請求の 範囲第1項による染料組成物。

6. 毛髪が灰色又は白色の毛髪である、特許請求の範囲第5項による染料組成物。

7. 適当な有機化合物が約0.1 ないし約30% の 濃度で存在し、染料前駆物質が染料組成物に対し て約 1ないし約100 mg/ml の濃度にあり、また酸 化剤が約 2ないし約10 mg/mlの濃度にある、特許 請求の範囲第1項による染料組成物。

8. 増粘剤が添加される、特許請求の範囲第1項による染料組成物。

9. 増粘剤がポリェチレングリコール - 150ジステアレートである、特許請求の範囲第8項による染料組成物。

10 色変更削またはその混合物が加えられる、 特許請求の範囲第1項による染料組成物。

11. 色変更剤がカテコール又はシステインである、特許請求の範囲第10項による染料組成物。

12. 過硫酸塩が添加される、特許請求の範囲第 1項による染料組成物。

13. 安定削が添加される、特許請求の範囲第 1 項による染料組成物。

14 適当な有機化合物がベンジルアルコールである、特許請求の範囲第1項による染料組成物。

15. 適当な有機化合物がエチレンカーボネート

である、特許請求の範囲第1項による染料組成物 16. 約20~60の通用後リン2利でかすくつにより染色相ための特許額が発見 3. 発明の詳細な説明 「かいにちのいずか」の実料組成物。

発明の属する技術分野

本発明は毛髪用の染料組成物に関する。

先行投術

過去30年間に、毛染め用の種々の化学物系が開 発された。これらのうち、商業的に最も成功した ものは、過酸化水素をオキシタシトとして、種々の結合 削や改質剤に組合わせたフェニレンジアミンを利 用したものであった。この系は灰色の髪をよく隠 すが、次の三つの問題に苦慮している。すなわち フェニレンジアミンが知られた渦敏物質であること、 アルカリ性過酸化物へ繰返し当てることによって 毛髪がいたむこと、生する色が時間の経過ととも に薄らぐことである。さらに、p-フェニレンジア ミンはレゾルシノ-ルの存在下、過酸化水衆のに よって突然変異原に酸化され、これが皮膚から吸 収される。 [クレベリ・アール(Crebelli, R.)コ ンティ・エル(Conti, し.)、カレーレ・エイ(Ca rere, A.) 及びジットー・エイ(Zito, A)(1981年 ) Fd. Cosmet. Toxicol.19巻79-84頁。「市販の p-フェニレンジアミン及び、p-フェニレンジアミ ンとレゾルシノールとの酸化混合物の、ねずみチ フス菌(Salmonella typhimurium)TA98における変

異誘発性」を参照のこと。〕

それを使用する方法に対して明白な改良をなすも のである。

問題を解決する手段

本発明は、毛染めの技術において初めて、3成 分を組合わせて、非常に望ましい染色性を予想外 にもった染料を得るものである。この特異な組合 せは、(1) 染料の浸透を助けるのに適した有機化 合物、(2) ドーパミン、D-ドーパ、L-ドーパ、D. L-ドーパ又は適当なその類似体類を包含する染料 前駆物質、及び(3)沃素酸塩又は過沃素酸塩から なる。この染色成分を組合わせた結果は、毛髪ぞ の他のケラチン性繊維に気持ちのよい安定な色が 付与されることから明らかである。例えば、灰色 の髪は、気持ちのよい安定な赤、茶又は黒に染め られる。染色剤が過敏性でなく、変異誘発性でも ないのは有利である。そのうえ、このメラニン状 の染料は幾つかの驚くべき利点を髪に与える。襞 に対する損傷は最少限か、又は全くなく、皮膚を 染めることもない。色素は洗浄に対して安定であ るが、たびたび洗ったあと(例えば20回)やパー

マネントのあとでは、色合いが例えば同じ色のより軽い色調になる。このため木 税明は赤や緑の上色を回避可能にする。これは市販のフェニレンジアミンを基盤とする染料で染めた毛髪のたびたびの洗験やパーマがけのあとにしばしば見られる。

本発明の予期していないもう一つの有利な性状は、紫外線による損傷に対して保護することである。灰色の髪、又は市販の染料で染めた灰色の髪への照射は、著しい損傷を示しす一方、本明細まに記載の方法で染色された灰色の髪は紫外線による損傷から保護される。

本発明の特異な染料組合せは、(1)染料の浸透を助けるのに適した有機化合物、(2)ドーパミン、D-ドーパ、L-ドーパ、D-L-ドーパ又はその適当な類似体を包含する染料前駆物質、及び(3)沃素酸塩又は過沃素酸塩からなる。

染料の浸透を助けるために使える多くの化合物が毛染めの技術に知られている。本染料組成物中で染料の浸透を助けるのに適した有機化合物は、 染料前駆物質と両立し、オキンダントと反応しないもの である。適当な有機化合物類の例はチモール(2-イソプロビル5-メチルフェノール) な ピ のフェ ノール類: アセトフェノン、イーエチルアセトフェ ノン、シクロヘキサノン、2.4-ジメチルアセトフ ェノン、3.5-ジメチルシクロヘキサノン、及び4-メチルシクロヘキサノン な どのケトン(5-10C); 安息香酸エチル、酢酸ベンジル、プロピオン酸ベ ンジル及び酪酸ベンジル な ピ の エステル類(5-10C): (a) シクロヘキサノールと2-メチルシクロ ヘキサノール などの 炭素環式アルコール類(5-10C) (b) フルフリルアルコール などの 複業環 式アルコール、(c) ヘキサノールと2-メチル-1-ペンタノール たどの 脂肪族アルコール類(5-8C) : 及び(d) ベンジルアルコール、α、α - ジメチ ルベンジルアルコール、α・プロピルベンジルア ルコール、DL-α-メチルベンジルアルコール、 2-ベンジロキシエタノール、2-ベンジロキシプロ パノール、2-ベンジロキシブタノール、及びエチ レングリコールフェニルエーテル な ピの アリー ルアルカノ - ル類からなるアルコール類: プチロラ

式

本発明の染色組合せで第二の重要な要素は、受け入れられる染料前駆物質、例えばドーパミン、D-ドーパ、L-ドーパ、D.L-ドーパ、又は適当なその類似体類を約1 ないし約100 mg/ml 、好ましくは約 5ないし約25 mg/mlの濃度で染料組成物に対して使用することである。染料前駆物質は二つ以上の両立しうる化合物類混合物でありうるものであって、次式によって示すことができる。

式中 $R_1$ と $R_2$ は同じもの又は別のものであって. H、アルキル(1-4C)、 $NH_2$ 、OH、COOR'(R'は1-4Cアルキル又はH)、CON $H_2$ 、ハロゲン(CI、Br、I及びF)、OR"(R"は1-4Cアルキル)、C $H_2$ OH、CH $_2$ N $H_2$ 又はCONR'R"(R'とR"は同じもの又は別のもの)である。 $R_3$ はH 又はアルキル(1-4C)である。 $R_4$ と $R_5$ は同じもの又は別のものであって、H、アルキル(1-4C)、 $NH_2$ 、OH、COOR'、CON $H_2$ 、ハロゲン、OR"、 $NO_2$ 、SO $_3$ 、NHRR"、NR"R"、C $H_2$ OH、又は $CH_2$ N $H_2$ である。

好ましい染料前駆物質は次式によって示すこと ができる。

žί

式中 $R_1$ と $R_2$ は、同じもの又は別のものであって、 H 、 $CH_3$  、 $C_2H_5$  、OH又はハロゲンである。 $R_3$ はH 、  $CH_3$  又は $C_2H_5$ である。 $R_4$ と $R_5$ は同じもの又は別の ものであって、既に定義されたとおりである。 最も好ましい染料前駆物質はドーパミンであって、 この場合上式で $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$ である。

ドーパミン、D-ドーパ、L-ドーパ又はD.L-ドーパの適当な類似体類の例は2-メチルドーパミン、5-メチルドーパミン、又はα-(アミノメチル)-3、4-ジヒドロキシベンジルアルコールである。所望により、ドーパミン、D-ドーパ、L-ドーパ、D.L-ドーパ又は本明細書で定義された適当な類似体を色変更剤と組合せて使用することにより、広い範

囲の毛色が得られる。染料組成物の約0.1 ないし約10 mg/mlの濃度で、このような色変更剤は例えば4-メチルカテコール、3.4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、4-ブロモカテコール、カテコール、イ-メトキシ、例のフェール等:又はプェーアミノフェノール、レゾルシノール等:のようなアミノフェノール、レゾルカプト酢酸のようなチオール:又はリジンのようなアミノ酸でありうる。色変更剤は二つ以上の両立しうる化合物類の混合物でありうる。

第三の重要要素は、約 1ないし約50 mg/mlの濃度の沃素酸塩又は過沃素酸塩酸化剤である。ナトリウム塩型が好ましいが、沃素酸塩又は過沃素酸塩の任意のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩も使用できる。

所望により、毛髪からの滴りを最少限に抑さえるため、増粘剤を染料組合せに取り入れることができる。適当な増粘剤は水溶性樹脂及びゴム、例えばカラゲーナン、グアーゴム、イナゴマメゴム

Sweets the seek of the control of the con-

特開昭60-228407(5)

染料の浸透を助ける有機化合物とドーパミン、D-ドーパ、L-ドーパ、D.L-ドーバ又は適当な類似体及び酸化剤からなる染料組成物を、3-7のPHで灰色の髪に接触させると、気持ちのよい安定な黒色の髪が得られる。本明細書で明らかにされたと

おり、色変更剤と過硫酸塩を用いて他の色も得られる。灰色の髪を茶色にしたい時は、過硫酸塩を添加する。例えば、約0.1 ないし約20 mg/ml、好ましくは約 1ないし約5 mg/ml の濃度で過硫酸カリウムを添加できる。

上に定義された有機化合物又は色変更剤が水溶液に易溶でない時は、これを約50%までの有機溶媒、例えばプロパノール、エタノール、イソプロピルアルコール等で溶解化できる。これらの溶解化溶媒は染料の浸透を助ける用途に適している解い染料組成物のPHは約3ないし約70とすべきこの範囲に維持するために標準的な緩衝液と酸性化

染色方法は室温より高い温度で強化される。例えば、20℃よりは35℃のほうが、染料の浸透がよくなる。より高温を得るには、種々の方法によるが、染色反応中に頭にプラスチック製キャップをかぶせる方法がある。また使用前に染料前駆物質とオチンダントを暖める方法もある。これには外部装

剤を使用できる。

置によるか、前駆物質とオキシタシトとの混合によって 始まる発熱反応による場合や、赤外線ランプの使 用、又は毛染めの技術で周知の他の手段による。

安定剤は、ドーパミン染料前駆物質が溶解状態にある場合に、染料組成物に添加すると有利である。適当な安定剤は 1ないし5 mHの濃度の還元剤メタ重亜硫酸ナトリウムである。

本染料組成物は種々の形で、例えば液体、クリーム、ゲル又はアエロゾルの形で、又は毛髪その他のケラチン性繊維を染色するのに適したその他任意の形で使用できる。

以下は本発明の生成物と、本発明を実施するための最もよい態様を含めた手順を例示している。これらの実施例は限定的なものと考えられてはならない。他に注意がなければ、百分率はすべて重量、溶媒混合物の割合はすべて容量による。 実施例1 灰色の髪を黒く染める

約5 ないし約25 mg/mlの濃度のドーパミン、約10% のエチレングリコールフェニルエーテル及び約2 ないし約10 mg/mlの濃度の過沃素酸ナトリウムからなる12% イソプロピルアルコール溶液に、灰色の髪を接触させる。染色過程は約20分ないし約60分進行し、このあと染めた髪をリンス液でゆすぐ。髪は今や気持ちのよい黒髪になっている。実施例2 灰色の髪を赤褐色に染める

約2 ないし約10 mg/mlの濃度のドーパミン、約 0.4 ないし約2 mg/ml の濃度のカテコール、約2

中央运动的设计的特殊的复数形式 医皮肤性皮肤 有效的现在分词 人名 人名英格兰人姓氏克里特

# 特開昭60-228407(6)

ないし約4%のベンジルアルコール、約0.5 ないし約5 重量%の取知増粘剤カラゲーナン、約1 ないし約5 mg/ml の濃度の沃素酸ナトリウム、及び約1 ないし約5 mg/ml の濃度の過硫酸アンモニウムからなる水溶液に灰色の髪を接触させる。染色過程は約20分ないし約60分進行し、このあと染めた髪をリンス液でゆすぐ。髪は今や気持ちのよい赤褐色を呈している。

実施例3 灰色の髪を黒く染める

約5 ないし約25 mg/mlの濃度のドーパミン、約1 ないし約2%のチモール、約2 ないし約10 mg/mlの濃度の沃素酸ナトリウム、及び約0.5 mg/mlの濃度の過硫酸アンモニウムからなる10% イソプロピルアルコール溶液に、灰色の髪を接触させる。染色過程は約20分ないし約60分進行し、このあと染めた髪をリンス剤でゆすぐ。髪は今や気持ちのよい黒髪となっている。

実施例4 灰色の髪を茶色に染める

約5 ないし約25 mg/mlの濃度の Ð t-ドーパ又は ドーパミン、約2 ないし約10 mg/mlの濃度の4-メ チルカテコール、約2 ないし約4%のベンジルアルコール、約0.5 ないし約5 重量% の既知増粘剤カラゲーナン、及び約2 ないし約10 mg/mlの濃度の沃素酸ナトリウムからなる水溶液に、灰色の髪を接触させる。染色過程は約20分ないし約60分進行し、このあと染めた髪をリンス剤でゆすぐ。髪は今や気持ちのよい茶色を呈している。

実施例5 灰色の髪を茶色に染める

実施例1の染料組成物に約1ないし約5 mg/ml の濃度の過硫酸カリウムを加えると、茶色の髪が得られる。

実施例6 灰色の髪を赤オレンジ色に染める

約5 ないし約10 mg/mlの濃度のドーパミン、約5 ないし約10 mg/mlの濃度のシステイン、約4%のベンジルアルコール、約1 mg/ml の過硫酸アンモニウム及び約2 ないし約5 mg/ml の沃素酸ナトリウムからなる水溶液に、灰色の髪を接触させる。染色反応は約20分ないし約60分進行し、このあと髪をリンス剤でゆすぐ。髪は赤オレンジ色を呈する。

### 実施例7

実施例1又は3で灰色の髪の代わりに白髪を用いて、生する髪は気持ちのよい黒髪を呈する。 実施例8

実施例4又は5で灰色の髪の代わりに白髪を用いて、生ずる髪は茶色を呈する。

#### 実施例9

本明細書で明らかにされた方法で、灰色の髪や白髪の代わりに種々の色の毛髪その他のケラチン性 繊維を使用して、さまざまな気持ちのよい安定な色が得られる。

#### 実施例10

実施例4でD.L-ドーパの代わりにD-ドーパ又は L-ドーパを使用して、気持ちのよい茶色を呈する 髪が得られる。

# 実施例11

実施例2で灰色の髪の代わりに白髪を使用して 生する髪は赤褐色を呈する。

#### 実施例12

10% ポリエチレングリコール-150ジステアレー

ト、5 mg/ml のドーパミン塩酸塩、22 mg/mlの沃素酸ナトリウム及び20% エチレンカーボネートの水溶液に、灰色の髪を接触させる。頭皮をプラスチックのキャップで覆い、約20分ないし約60分反応を進め、このあと髪をリンス剤でゆすぐ。髪は今や気持ちのよい黒髪となっている。

# 実施例13

10% ポリェチレングリコール - 150ジステアレート、4 mg/ml ドーパミン塩酸塩、0.4 ml/ml リジン塩酸塩、20 mg/ml沃素酸ナトリウム及び20% プロピレンカーボネートの水溶液に、灰色の髪を接触させる。頭皮をプラスチックのキャップで覆い、約20分ないし約60分反応を進め、このあと髪をリンス剤でゆすぐ。髪は今や気持ちのよい茶色を呈する。

# 実施例14

5 mg/ml ドーパミン塩酸塩、11 mg/ml沃素酸ナトリウム及び30% プタジエンスルホンを含有する水溶液に、東洋的な灰色の髪を接触させる。頭皮をプラスチックのキャップで覆い、約20分ないし

約60分反応を進め、このあと髪をリンス剤でゆす ぐ。髪は今や気持ちのよい黒髪を呈する。

本発明は次の態様を包含する。

- 1.次の成分からなる染料組成物を約20分ない し約60分適用し、染めた髪又は他のケラチン性繊 靴をリンス剤でゆすぐことからなる、毛髪その他 のケラチン性繊維を染色する方法。
- (1) 染料の浸透を助けるのに適した有機化合物又はその混合物。

の染料前駆物質又はその混合物 [式中R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同じもの又は別のものであって、H 、アルキル(1-AC)、NH<sub>2</sub> 、OH、COOR'(R'は1-4Cアルキル又はH)、CONH<sub>2</sub> 、ハロゲン(CI、Br. I、F)、OR"

なる複素環式アルコール; (c) ヘキサノールと2-メチル-1- ペンタノールからなる脂肪族アルコー ル類(5-8C)及び (d)ベンジルアルコール、α, α - ジメチルベンジルアルコール、α - プロピルベ ンジルアルコール、DL-α-メチルベンジルアル コール、2-ベンジロキシエタノール、2-ベンジロ キシブロパノール、2-ベンジロキシブタノール及 びェチレングリコールフェニルエーテルからなる アリールアルカノール類からなるアルコール類: ブチロラクトンからなるラクトン類、1.2-プロピ レングリコールカーボネート; エチレンカーボネ - ト: テトラメチレンスルホン: ブタジェンスル ホン: テトラヒドロチオフェンジオキシド: 1-n-ドデシルアザシクロヘプタン-2- オンからなる1-置換アザシクロアルカン-2- オン類; 及びエチレ ングリコールサルファイト。

- 3、染料組成物が
- (1) 約0.1 ないし約30% の濃度の適当な有機化合 物:
- (2) 染料組成物に対して約1 ないし約100 mg/mi

(R" は 1-4C アルキル)、 $CH_2OH$ 、 $CH_2NH_2$ 、 $CONR'R"(R' と R" は同じもの又は別のものでありうる) であり、<math>R_3$ はH 又はアルキル(1-4C)であり、 $R_4$ と $R_5$ は同じもの又は別のものであって、H、アルキル(1-4C)、 $NH_2$ 、OH、COOR'、 $CONH_2$ 、 $N = NO_2$ 、 $N = NO_3$  、 $N = NO_4$  、 $N = NO_3$  、 $N = NO_4$  、N = NO

- (3) 沃素酸塩又は過塩沃素酸塩。
- 2. 適当な有機化合物が次のものからなる群から選ばれる、上記第1項による方法。すなわら、チモール(2・イソプロピル5・メチルフェノール)からなるフェノール類: アセトフェノン、4・エチルアセトフェノン、シクロヘキサノン、2・4・ジメノン及び4・メチルシクロヘキサノンからなるシルとでがでいる。 安息では、酢酸ベンジル及び酪酸ベンジル及び酪酸ベンジルなることができない。 はいからなるが、プロピオン酸ベンジル及び酪酸ベンジルと2・メチルシクロヘキサノールからなる炭ステル類(5・10c); (a)シクロヘキサノールから

の濃度の染料前駆物質:及び

- (3) 約1 ないし約50 mg/mlの濃度の酸化剤: からなる、前記第1項による方法。
- 4. 染料前駆物質がドーパミン、D-ドーパ、L-ドーパ又はD.L-ドーパである、前記第1項による方法。
- 5. 増粘剤が染料組成物に添加される、前記第 1項による方法。
- 6. 増粘剤がポリエチレングリコール-150ジステアレートである、前記第5項による方法。
- 7. 色変更削又はその混合物が染料組成物に添加される、前記第1項による方法。
- 8. 色変更剤がカテコール又はシステインである、前記第7項による方法。
- 9. 安定剤が染料組成物に添加される、前記第 1項による方法。
- 10. 適当な有機化合物がベンジルアルコールである、前記第1項による方法。
- 11. 適当な有機化合物がエチレンカーボネートである、前記第1項による方法。

and some place is a property of the property of the second of the second